

08;11;12

Расчет толщин и упругих свойств тонкопленочных покрытий на основании данных атомно-силовой акустической микроскопии

© Г.С. Батог, А.С. Батулин, В.С. Бормашов, Е.П. Шешин

Московский физико-технический институт,
141700 Долгопрудный, Московская область, Россия
e-mail: egor@lafeet.mipt.ru

(Поступило в Редакцию 3 октября 2005 г.)

Исследована возможность применения атомно-силовой акустической микроскопии (АСАМ) для измерения упругих свойств тонкопленочных покрытий и контроля их толщины в диапазоне от единиц до сотен нанометров. Практический интерес данная методика может иметь при исследовании алмазоподобных покрытий.

Главной особенностью предлагаемого подхода является применение „плоских“ зондов, обеспечивающих постоянство площади контакта зонда с поверхностью, а следовательно, и контактной жесткости. Применение подобных зондов обусловлено тем, что стандартные зонды с закругленным острием не позволяют количественно интерпретировать экспериментальные данные при исследовании тонкопленочных структур. На основе результатов численного моделирования были получены данные, позволяющие по измеренному с помощью методики АСАМ значению контактной жесткости k_{cont} количественно определять такие параметры, как толщину или индентационный модуль покрытия.

PACS: 81.05.-t

Введение

В последнее время атомная силовая микроскопия (АСМ) получила широкое распространение при исследовании свойств поверхностей различных материалов. Наиболее используемой АСМ-методикой для исследования упругих свойств материалов на данный момент считается атомно-силовая акустическая микроскопия (АСАМ) [1,2], позволяющая количественно характеризовать упругие свойства как мягких ($E < 1$ ГПа), так и твердых ($E > 10$ ГПа) материалов с латеральным разрешением порядка единиц нанометров. Основу методики составляет экспериментальное определение контактной жесткости, возникающей при прижиге АСМ-зонда к исследуемой поверхности, по значению резонансной частоты данной системы. Полученное значение контактной жесткости позволяет затем вычислить индентационный модуль исследуемого материала, характеризующий его упругие свойства.

В последнее время возник массовый интерес к применению АСАМ для исследования тонкопленочных структур [3–5], что обусловлено возрастающей потребностью в новых способах контроля параметров тонкопленочных покрытий, все шире применяемых в современных технологиях. Типичным примером таких структур являются износостойкие защитные алмазоподобные покрытия [5–7]. Современные технологии идут в направлении уменьшения толщины подобных покрытий, и на данный момент уже возникла потребность в методике, позволяющей контролировать тонкопленочные покрытия толщиной нескольких десятков нанометров и меньше. Решением данной проблемы может послужить методика АСАМ, адаптированная для исследования тонкопленочных структур.

Под термином „тонкопленочные структуры“ в данной работе подразумеваются непрерывные и однородные по толщине внутренней структуре покрытия, находящиеся на однородной подложке, бесконечной по глубине и протяженности. В данном исследовании материалы пленки и подложки предполагаются изотропными. Таким образом, тонкопленочная структура полностью описывается следующими параметрами: толщина пленочного покрытия t ; модуль Юнга E_1 и коэффициент Пуассона ν_1 материала пленки; модуль Юнга E_2 и коэффициент Пуассона ν_2 материала подложки. При этом подразумевается, что толщина пленки t сравнима с контактным радиусом a .

Исследование свойств однородного материала с помощью АСАМ

При индентировании поверхности АСМ-зондом даже в диапазоне упругих деформаций зависимость величины прижимающей силы F от глубины индентирования δ в общем случае может носить сложный характер, определяемый формой зонда. Однако всегда вблизи определенного значения силы F_0 зависимость $F(\delta)$ можно линеаризовать и ввести понятие контактной жесткости

$$k_{\text{cont}} = \frac{dF}{d\delta}. \quad (1)$$

В общем случае k_{cont} зависит от F_0 . Однако в частном случае зондов, обеспечивающих постоянство площади контакта, k_{cont} является постоянной величиной.

Вопрос о точности экспериментального определения контактной жесткости выходит за рамки данной работы.

Поэтому в дальнейшем мы будем полагать, что существует методика, позволяющая определять величину k_{cont} с требуемой точностью, например, атомно-силовая акустическая микроскопия.

В случае однородной структуры (подложка без покрытия) определение упругих свойств исследуемого материала по экспериментальному значению контактной жесткости теоретически не вызывает затруднений. Экспериментально измеряемая контактная жесткость k_{cont} возникает благодаря последовательному сложению жесткостей исследуемой структуры k_s и зонда k_{tip}

$$\frac{1}{k_{\text{cont}}} = \frac{1}{k_s} + \frac{1}{k_{\text{tip}}}, \quad (2)$$

которые в случае однородности исследуемой структуры и сферического зонда (т.е. зонда, острие которого является сегментом сферы определенного радиуса) выражаются через контактный радиус a следующим образом:

$$k_s = 2M_s a, \quad (3)$$

$$k_{\text{tip}} = 2M_{\text{tip}} a, \quad (4)$$

где M_s и M_{tip} — индентационные модули однородной структуры и зонда соответственно. Данные модули связаны с упругими константами материалов образца и зонда

$$M_s = \frac{E_s}{1 - \nu_s^2}, \quad (5)$$

$$M_{\text{tip}} = \frac{E_{\text{tip}}}{1 - \nu_{\text{tip}}^2}, \quad (6)$$

где E_s — модуль Юнга и ν_s — коэффициент Пуассона исследуемого материала; E_{tip} — модуль Юнга и ν_{tip} — коэффициент Пуассона материала зонда. В результате контактную жесткость можно записать в более компактном виде

$$k_{\text{cont}} = 2M^* a, \quad (7)$$

где M^* — приведенный индентационный модуль, который характеризует упругие свойства обоих контактирующих материалов

$$\frac{1}{M^*} = \frac{1}{M_s} + \frac{1}{M_{\text{tip}}}. \quad (8)$$

В случае сферического зонда контактный радиус зависит от силы прижима, согласно формуле (9):

$$a = \sqrt[3]{\frac{3RF}{4M^*}}, \quad (9)$$

где R — радиус кривизны острия зонда, тогда индентационный модуль выражается как

$$M^* = \sqrt{\frac{k_{\text{cont}}^3}{6RF}}. \quad (10)$$

Таким образом, если известны контактная жесткость k_{cont} , радиус кривизны острия зонда R и сила

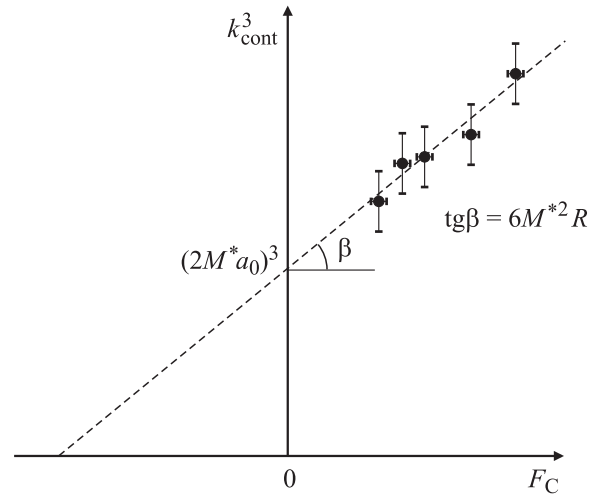


Рис. 1. Зависимость экспериментально определяемой жесткости k_{cont} от силы F_C прижима зонда балкой кантилевера.

прижима F , возможно определить приведенный модуль M^* (10), из которого по формуле (8) можно выделить индентационный модуль материала исследуемой однородной структуры M_s .

В большинстве случаев полная сила F известна с точностью до адгезионных F_A и капиллярных F_W сил, которые весьма сложно определить правильно. С хорошей точностью может быть известна лишь сила изгиба кантилевера $F_C = F - F_A - F_W$. В связи с этим формула (10) плохо подходит для практического применения при экспериментальном определении однородных структур закругленными зондами. Более разумным подходом является построение по экспериментальным данным зависимости $k_{\text{cont}}^3(F_C)$. По ее наклону (рис. 1) можно определить модуль M^* при известном радиусе закругления зонда R , согласно приведенной ниже формуле, полученной на основании формул (7) и (9):

$$\frac{dk_{\text{cont}}^3(F_C)}{dF} = 6M^*2R. \quad (11)$$

Также график зависимости $k_{\text{cont}}^3(F_C)$ позволяет определить начальный контактный радиус a_0 , обусловленный как неидеальностью формы острия, так и наличием адгезионных и капиллярных сил.

Применение „плоских“ зондов для исследования тонкопленочных покрытий

Как выяснилось в процессе численного моделирования, глубина проникновения механического напряжения вглубь образца пропорциональна контактному радиусу a . При этом зависимость напряжения, нормированного на максимальное значение, от глубины z , нормированной на контактный радиус a , становится универсальной функцией, не зависящей от a , F , упругих и

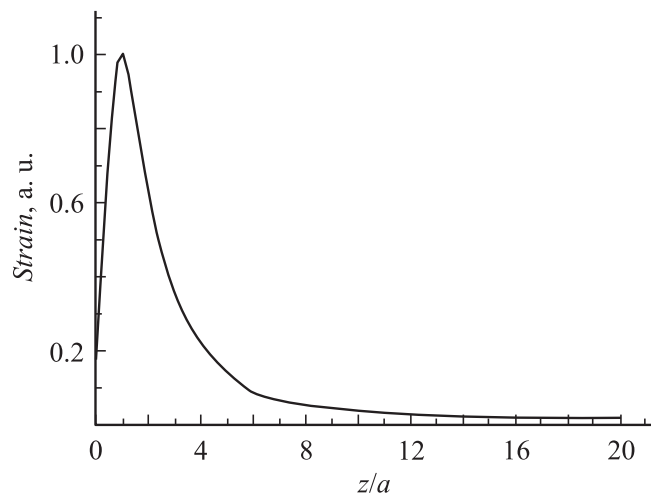


Рис. 2. Зависимость нормированного на максимальное значение механического напряжения от глубины z , нормированной на контактный радиус a .

геометрических параметров тонкопленочной структуры (рис. 2).

Подобное распределение в случае тонкопленочных структур приводит к тому, что пропорциональный вклад пленки и подложки в суммарную деформацию, а следовательно и в жесткость k_s , будет зависеть от контактного радиуса a . Таким образом, применение стандартных кантилеверов с закругленным острием зонда для характеристики тонкопленочных структур представляется крайне затруднительным ввиду неприменимости формулы (9) для описания поведения контактной площади вследствие явной и сложной зависимости индентационного модуля структуры M_s от a .

Вследствие вышеописанных причин в нашей работе было решено отказаться от использования кантилеверов с „закругленным“ в пользу кантилеверов с „плоским“ острием [9,10]. Данный зонд, являющийся собой по сути усеченный конус, характеризуется радиусом плоской площадки a , радиусом закругления края зонда r , высотой зонда h и углом полураствора зонда α , причем $r \ll a \ll h$ (рис. 3).

Подобный зонд обеспечивает постоянство контактного радиуса в широком диапазоне приложенных сил F , а следовательно, и постоянство контактной жесткости, что существенно облегчает анализ как тонкопленочных структур, так и однородных материалов.

Жесткость подобного зонда уже не описывается формулой (7), но с помощью несложного интегрирования (см. приложение) легко получить формулу для жесткости „плоского“ зонда при условии, что высота зонда $h \gg a \text{ tg } \alpha$:

$$k_{\text{tip}} = 0.611 E_{\text{tip}} a. \quad (12)$$

Коэффициент, приведенный в формуле (12), верен для зондов с углом полураствора конуса $\alpha = 11^\circ$ и совпадает с результатами численного моделирования в пределах 2%.

Чтобы выделить необходимую для характеристики тонкопленочной структуры жесткость k_s из экспериментально измеряемой общей контактной жесткости k_{cont} , необходимо знать жесткость зонда k_{tip} и воспользоваться выражением (2). Для определения k_{tip} и контактного радиуса a предлагается использовать калибровку на нескольких однородных тестовых образцах с известными индентационными модулями материала M_s

$$(k_{\text{cont}})^{-1} = (2M_s a)^{-1} + (k_{\text{tip}})^{-1}. \quad (13)$$

На основе полученных значений k_{cont} при различных M_s (как минимум двух) согласно зависимости (13), основанной на формулах (2), (3), можно определить искомые k_{tip} и a (рис. 4). Если же полученная экспериментальная зависимость $(k_{\text{cont}})^{-1}$ от $(M_s)^{-1}$ не является линейной, то, вероятнее всего, зонд не обеспечивает постоянство контактного радиуса a . В связи с неидеальностью производимых на сегодняшний день зондов экспериментальные значения k_{tip} будут, в общем случае, находиться в пределах значений, определяемых теоретическими выражениями (4) и (12).

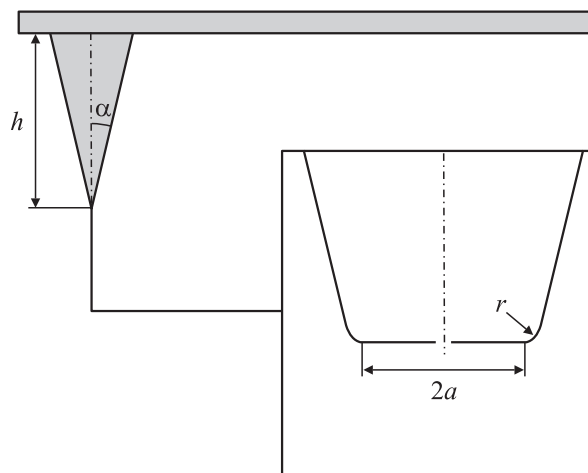


Рис. 3. Схематическое изображение кантилевера с „плоским“ зондом.

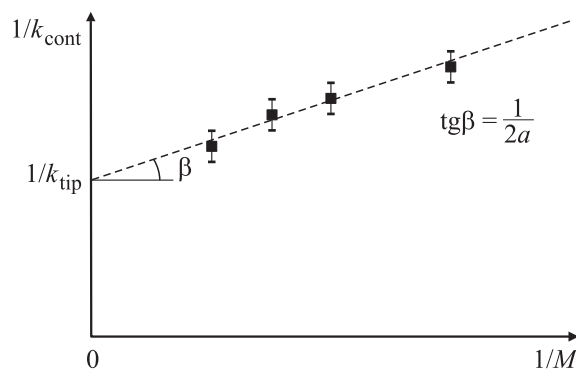


Рис. 4. Зависимость обратной контактной жесткости от обратного индентационного модуля тестовых образцов.

Особенности численного моделирования

В данной работе численное моделирование использовалось с целью выявления зависимости жесткости k_s тонкопленочных структур от толщины покрытия t , контактного радиуса a и индентационных модулей материалов покрытия M_1 и подложки M_2 . Численные расчеты также проводились для установления универсальных зависимостей для прочих вспомогательных параметров контактной задачи.

Моделирование проводилось методом конечных элементов (FEA) в среде Ansys 8.1. Осесимметричная контактная задача решалась методом штрафных функций [11]. Геометрические параметры и густота расчетной сетки выбирались из расчета минимизации ресурсов, необходимых для множественных расчетов, при сохранении необходимой точности результатов. Жесткость зонда либо структуры определялась как отношение приложенной силы F к смещению соответствующих приповерхностных узлов расчетной сетки ввиду линейной зависимости глубины деформации от приложенной силы в случае использования „плоских“ зондов (рис. 5).

Безусловно, основной особенностью численного моделирования является невозможность моделирования бесконечно протяженных структур, таких как бесконечно высокий зонд и бесконечно широкая и толстая подложка. В связи с тем что жесткость самого зонда k_{tip} в данном исследовании нас не интересовала (см. выражение (12)), зонд моделировался бесконечно жестким, что также снимало проблемы, связанные с ограниченностью его размеров.

Что касается тонкопленочных структур, то такие параметры, как полуширина структуры w и глубина подложки d (рис. 6), должны быть выбраны достаточно

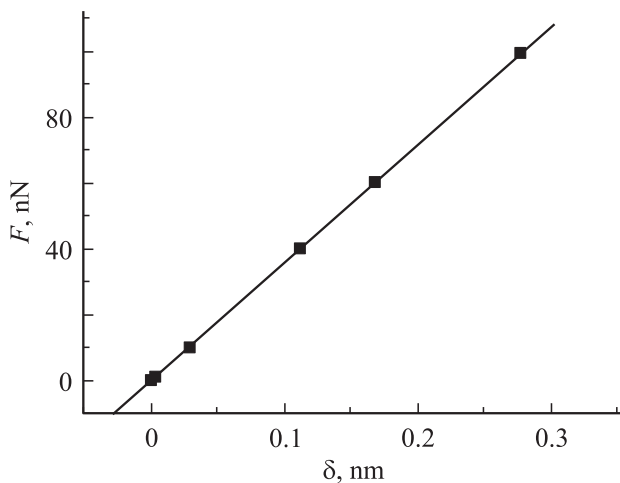


Рис. 5. Зависимость силы прижатия F от заглубления зонда δ . Расчет выполнен при $a = 10$, $r = 2$, $t = 20$ nm, $E_1 = 10$ GPa, $\nu_1 = 0.3$, $M_2 = \infty$.

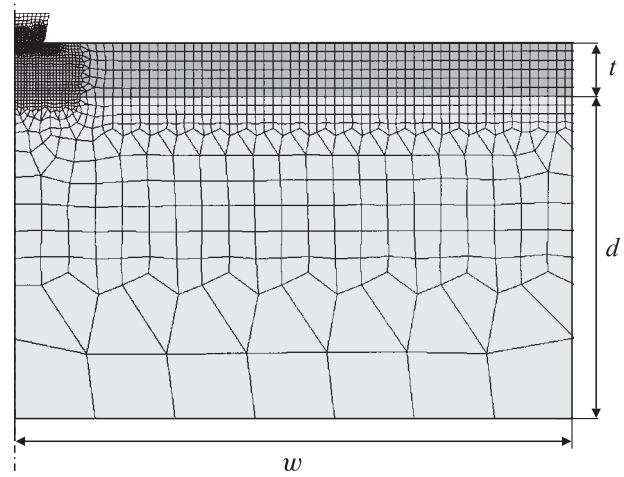


Рис. 6. Пример расчетной сетки для численного моделирования методом конечных элементов. Обозначения тонкопленочной структуры, показанные на графике, объяснены в тексте.

большими, чтобы ограниченность размеров моделируемой области не оказывала заметного влияния на результаты расчетов. Данные параметры особенно критичны в случае $M_1 \gg M_2$. Поэтому для определения критериев выбора оптимальных значений w и d в зависимости от параметров a , t , M_1 и M_2 потребовались дополнительные исследования, результаты которых позволили получать дальнейшие расчетные данные с точностью порядка 1%.

Результаты моделирования тонкопленочных структур

При условии постоянства контактного радиуса a механические свойства структуры можно характеризовать эффективным индентационным модулем $M_{\text{eff}}(t/a, M_1, M_2)$, равным в предельных случаях либо индентационному модулю материала подложки M_2 при $t \ll a$ либо индентационному модулю самой пленки M_1 при $t \gg a$. Данный эффективный модуль может использоваться при расчете жесткости тонкопленочной структуры k_s

$$k_s = 2M_{\text{eff}}a. \quad (14)$$

В переходной области $t \simeq a$ значения эффективного модуля M_{eff} с помощью численного моделирования были получены при различных относительных значениях индентационных модулей материалов пленки и подложки. Результаты, частично приведенные в таблице, позволили построить семейство универсальных сеточных графиков (рис. 7) в соответствующих универсальных координатах.

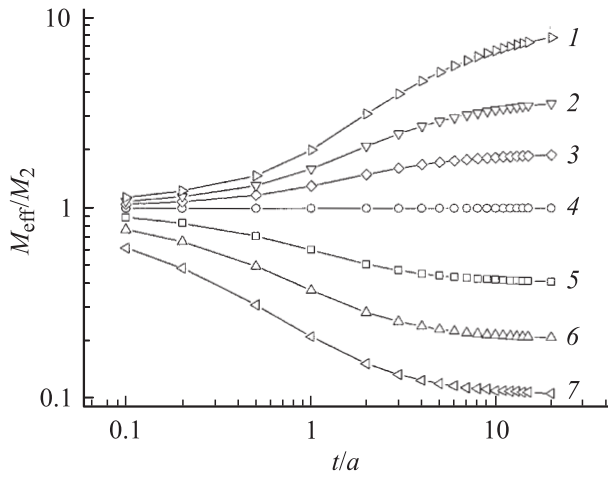


Рис. 7. Полученный с помощью численного моделирования набор зависимостей эффективного индентационного модуля тонкопленочной структуры $M_{\text{эф}}$: 1 — $M_1/M_2 = 10$, 2 — 4, 3 — 2, 4 — 1, 5 — 0.4, 6 — 0.2, 7 — 0.1.

Заключение

В результате проведенных исследований было установлено, что стандартные зонды с закругленным острием действительно не подходят для исследования тонкопленочных покрытий. Для подобных исследований лучше использовать „плоские“ зонды (рис. 3), обеспечивающие постоянство площади контакта вне зависимости от прижимающей силы F .

Определив значения жесткости зонда $k_{\text{тип}}$ и контактного радиуса a с помощью предложенного в работе метода калибровки, можно по экспериментально полученному значению контактной жесткости вычислить эффективный индентационный модуль тонкопленочной структуры $M_{\text{эф}}$. Затем, используя результаты расчетов $M_{\text{эф}}$ (см. таблицу), можно определить толщину покрытия t при известных индентационных модулях материалов покрытия M_1 и подложки M_2 , либо определить модуль пленки M_1 при известных M_2 и t . Аналогичным образом можно определять модуль M_2 при известных M_1 и t .

Значения $M_{\text{эф}}/M_2$ при различных сочетаниях параметров тонкопленочной структуры

$\frac{M_1}{M_2}$	$\frac{t}{a}$								
	0.1	0.2	0.5	1	2	5	10	15	20
0.1	0.620	0.486	0.311	0.212	0.153	0.120	0.110	0.108	0.106
0.2	0.775	0.672	0.497	0.371	0.284	0.231	0.216	0.211	0.209
0.4	0.897	0.837	0.717	0.605	0.509	0.442	0.421	0.414	0.411
2	1.052	1.087	1.176	1.313	1.512	1.75	1.855	1.896	1.914
4	1.094	1.156	1.321	1.618	2.134	2.898	3.321	3.498	3.584
10	1.144	1.240	1.490	2.040	3.163	5.258	6.813	7.572	8.001

Что касается вопроса изготовления зондов для экспериментальной проверки приведенного метода, самый простой способ состоит в истирании стандартных зондов

путем длительного сканирования гладкой твердой поверхности [12]. Кроме того, во время подготовки данной публикации вышла в свет работа [10], в которой для исследования упругих свойств однородных материалов применялись „плоские“ зонды и был предложен довольно простой и эффективный способ их изготовления, который заключался в механическом деформировании металлических покрытий на зонде.

Работа выполнена в УНЦ „Нанотехнологии в электронике“ при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и ЗАО „Нанотехнологии МДТ“.

Приложение

Рассмотрим зонд в виде конуса высотой h , с углом полураствора α , заканчивающийся плоской площадкой радиуса a (рис. 8). Такой зонд мы условно назвали „плоским“.

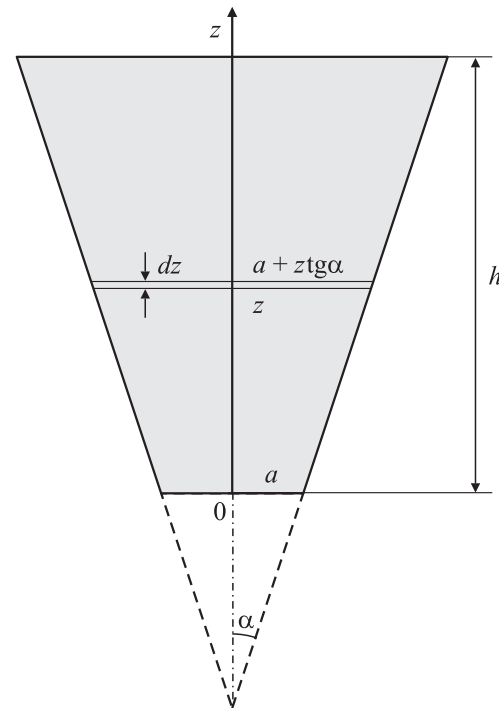


Рис. 8. К выводу жесткости „плоского“ зонда.

Относительная деформация, возникающая при воздействии сжимающей силы F вдоль оси z без учета изменения поперечного размера, составляет

$$\varepsilon(z) = \frac{P(z)}{E}, \tag{П1}$$

где E — модуль Юнга материала зонда; $P(z)$ — давление в слое z

$$P(z) = \frac{F}{\pi(a + z \operatorname{tg} \alpha)^2}. \tag{П2}$$

Тогда полная деформация зонда составит

$$\begin{aligned}\Delta(F, h) &= \int_0^h \frac{P(z)}{E} dz = \frac{F}{\pi a E \operatorname{tg} \alpha} \int_0^{\frac{h \operatorname{tg} \alpha}{a}} \frac{d\xi}{(1 + \xi)^2} \\ &= \frac{F}{\pi a E \operatorname{tg} \alpha} \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{h \operatorname{tg} \alpha}{a}} \right)\end{aligned}\quad (\text{П3})$$

при

$$h \gg \frac{a}{\operatorname{tg} \alpha}, \quad \Delta(F) = \frac{F}{\pi a E \operatorname{tg} \alpha}.\quad (\text{П4})$$

В таком случае жесткость зонда выразится следующим образом:

$$k_{\text{тип}} = \frac{dF}{d\Delta} = \pi a E \operatorname{tg} \alpha.\quad (\text{П5})$$

При типичном для кремниевых зондов угле полураствора $\alpha = 11^\circ$ получим для жесткости

$$k_{\text{тип}} = 0.611 a E.\quad (\text{П6})$$

Список литературы

- [1] Rabe U., Amelio S., Kester E. et al. // Ultrasonics. 2000. Vol. 38. P. 430–437.
- [2] Hurley E.C., Shen K., Jennett N.M. et al. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. P. 2347–2354.
- [3] Minne S.C., Adams J.D., Quate C.F. et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 14. P. 1950–1952.
- [4] Yaralioglu G.G., Degertekin F.L., Crozier K.B. et al. // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 87. N 10. P. 7491–7496.
- [5] Rabe U., Arnold W., Amelio S. et al. // Thin Solid Films. 2001. Vol. 392. P. 75–84.
- [6] Field S.K., Jarratt M., Teer D.G. // Trib. Int. 2004. Vol. 37. Iss. 11–12. P. 949–956.
- [7] Piazzaa F., Gramboleb D., Schneiderc D. et al. // Diamond and Rel. Mat. 2005. Vol. 14. Iss. 3–7. P. 994–999.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [9] Rabe U., Amelio S., Kopicinska M. et al. // Surf. Interface Anal. 2002. Vol. 33. P. 65–70.
- [10] Muraoka M. // Nanotechnology. 2005. Vol. 16. P. 542–550.
- [11] Федоренко Р.П. Введение в вычислительную физику. М.: Изд-во МФТИ, 1994. 528 с.
- [12] Busio R., Buatier de Mongeot F., Boragno C. et al. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 428. P. 111–114.